

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.12.2004

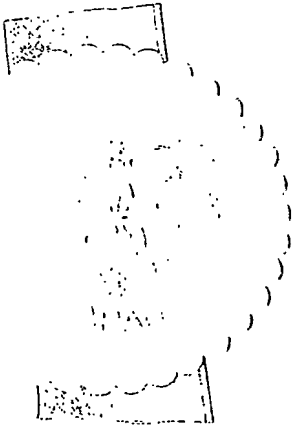
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   5 月 3 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 6 1 0 6 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 1 6 1 0 6 1 ]

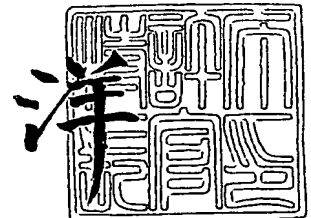
出      願      人            財 団 法 人 雑 賀 技 術 研 究 所  
Applicant(s):



2 0 0 5 年   1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P040531R1  
【あて先】 特許庁長官  
【国際特許分類】 G01N 21/00  
G01N 30/00

【発明者】  
【住所又は居所】 和歌山県和歌山市黒田 7 5 番地の 2 財団法人雑賀技術研究所内  
【氏名】 佐々野 僚一

【発明者】  
【住所又は居所】 和歌山県和歌山市黒田 7 5 番地の 2 財団法人雑賀技術研究所内  
【氏名】 中西 豊

【特許出願人】  
【識別番号】 000173706  
【氏名又は名称】 財団法人雑賀技術研究所

【代理人】  
【識別番号】 100074561  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 柳野 隆生  
【電話番号】 06-6394-4831

【選任した代理人】  
【識別番号】 100124925  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 森岡 則夫  
【電話番号】 06-6394-4831

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 013240  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

有機化学物質の分析において、分析対象試料より予め有機化学物質を抽出及び調製した分析用試料を液体クロマトグラフィにより分画しながら、該液体クロマトグラフィにより分画された目的物質を含む溶離液を固相カートリッジに通し、目的物質を該固相カートリッジに吸着させ、該固相カートリッジに吸着された目的物質を溶出液により、直接、ガスクロマトグラフの注入口へ溶出し、ガスクロマトグラフィにより分析することを特徴とする有機化学物質の分析方法。

**【請求項 2】**

前記有機化学物質が 1 種乃至 20 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機化学物質の分析方法。

**【請求項 3】**

分析対象試料に含まれている有機化学物質を抽出及び調製した分析用試料を導入して分離するための液体クロマトグラフと、この液体クロマトグラフにて分離して移動してきた目的物質を検出するための検出手段と、この検出手段からの目的物質検出信号に基づいて排出経路側からメインの経路側へ排出先を切り替えるための排出先切替バルブと、前記排出先切替バルブにてメインの経路側へ切り替えられて溶離液と共に移動してきた目的物質を吸着させるために該メインの経路に備えさせた固相カートリッジと、この固相カートリッジに吸着された目的物質をガスクロマトグラフに導入するために溶出液を供給するための供給手段と、前記溶出液と共に溶出した目的物質をガスクロマトグラフに導入するために前記固相カートリッジの流出口に連通接続された上下動作可能なシリンジ針とから構成したことを特徴とする有機化学物質の分析装置。

**【請求項 4】**

前記溶離液と共に移動してきた目的物質を前記固相カートリッジにて吸着させるための前記第 1 経路に対して、前記固相カートリッジに吸着された目的物質を前記供給手段からの溶出液にて溶出して前記ガスクロマトグラフに導入する第 2 経路を別に設け、前記固相カートリッジを前記 2 つの経路のそれぞれに取り付け及び取り外し自在に構成し、前記目的物質が吸着された固相カートリッジを前記第 1 経路から取り外して前記第 2 経路に該固相カートリッジを取り付けることにより該固相カートリッジに吸着されている目的物質を溶出させるように構成してなる請求項 3 に記載の有機化学物質の分析装置。

**【請求項 5】**

前記溶離液と共に移動してきた目的物質を前記固相カートリッジに供給して該固相カートリッジに吸着させるための第 1 供給状態と、前記固相カートリッジに前記溶出液を供給して該固相カートリッジに吸着された目的物質を溶出して前記ガスクロマトグラフに導入する第 2 供給状態とに供給状態を切り替えるための供給状態切替バルブを設けてなる請求項 3 に記載の有機化学物質の分析装置。

**【請求項 6】**

前記ガスクロマトグラフが、前記シリンジ針から導入される目的物質を一旦、貯留させることができる捕集剤を含まない貯留室を、気化室内に設けたものからなる請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載の有機化学物質の分析装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機化学物質の分析方法及び分析装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化学物質の分析において、分析対象試料より予め有機化学物質を抽出及び調製した分析用試料を液体クロマトグラフィにより分画しながら、それにより分画された目的物質をガスクロマトグラフィにより定量分析する有機化学物質の分析方法および分析装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機化学物質、特に農薬の分析においては、液体クロマトグラフィによる分析法が採用されてきた（例えば、特許文献1参照。）。また、ゴルフ場において使用される農薬の分析についても液体クロマトグラフィが応用されてきた（例えば、特許文献2参照。）。その後、農作物に付着している残留農薬の安全性が問題となり、液体クロマトグラフィのみではなく、ガスクロマトグラフィも利用されるようになってきた。さらには、ガスクロマトグラフィと赤外吸収スペクトルを併用する方法あるいはガスクロマトグラフィ分析の前処理としてマイクロトラップを使用する方法も提案された（例えば、特許文献3および特許文献4参照。）。一方、環境問題がクローズアップされるにつれて、ダイオキシンなどの分析方法も検討されてきた（例えば、特許文献5参照。）。

【0003】

【特許文献1】特開平6-331618号公報

【特許文献2】特開平5-306998号公報

【特許文献3】特開平8-170941号公報

【特許文献4】特開2002-328121号公報

【特許文献5】特開2002-48688号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、残留農薬、環境ホルモンなどの有機化学物質を分析するに際して、その精度を上げるために液体クロマトグラフィおよびガスクロマトグラフィの組み合わせが考えられたが、液体クロマトグラフィからの溶離液には水分が含まれているため、直接該溶離液をガスクロマトグラフィに注入することができなかった。従って、液体クロマトグラフィおよびガスクロマトグラフィの組み合わせを如何にして実現し、有機化学物質を容易にしかも精密に分析することを目的として、その分析方法および分析装置を開発することが課題であった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明を提案するに至った。すなわち、有機化学物質の分析において、分析対象試料より予め有機化学物質を抽出及び調製した分析用試料を液体クロマトグラフィにより分画しながら、該液体クロマトグラフィにより分画された目的物質を含む溶離液を固相カートリッジに通し、目的物質を該固相カートリッジに吸着させ、該固相カートリッジに吸着された目的物質を溶出液により、直接、ガスクロマトグラフの注入口へ溶出し、ガスクロマトグラフィにより分析することを特徴とする有機化学物質の分析方法であって、有機化学物質が1種乃至20種であることが好ましい。

【0006】

本発明の第二は、分析対象試料に含まれている有機化学物質を抽出及び調製した分析用試料を導入して分離するための液体クロマトグラフと、この液体クロマトグラフにて分離して移動してきた目的物質を検出するための検出手段と、この検出手段からの目的物質検出信号に基づいて排出経路側からメインの経路側へ排出先を切り替えるための排出先切替

バルブと、前記排出先切替バルブにてメインの経路側へ切り替えられて溶離液と共に移動してきた目的物質を吸着させるために該メインの経路に備えさせた固相カートリッジと、この固相カートリッジに吸着された目的物質をガスクロマトグラフに導入するために溶出液を供給するための供給手段と、前記溶出液と共に溶出した目的物質をガスクロマトグラフに導入するために前記固相カートリッジの流出口に連通接続された上下動作可能なシリンジ針とから構成したことを特徴とする有機化学物質の分析装置である。

**【0007】**

前記溶離液と共に移動してきた目的物質を前記固相カートリッジにて吸着させるための前記第1経路に対して、前記固相カートリッジに吸着された目的物質を前記供給手段からの溶出液にて溶出して前記ガスクロマトグラフに導入する第2経路を別に設け、前記固相カートリッジを前記2つの経路のそれぞれに取り付け及び取り外し自在に構成し、前記目的物質が吸着された固相カートリッジを前記第1経路から取り外して前記第2経路に該固相カートリッジを取り付けることにより該固相カートリッジに吸着されている目的物質を溶出させるように構成してもよい。

**【0008】**

前記溶離液と共に移動してきた目的物質を前記固相カートリッジに供給して該固相カートリッジに吸着させるための第1供給状態と、前記固相カートリッジに前記溶出液を供給して該固相カートリッジに吸着された目的物質を溶出して前記ガスクロマトグラフに導入する第2供給状態とに供給状態を切り替えるための供給状態切替バルブを設けて実施することもできる。

**【0009】**

前記ガスクロマトグラフが、前記シリンジ針から導入される目的物質を一旦、貯留させることができる捕集剤を含まない貯留室を、気化室内に設けたものを用いてもよい。捕集剤としては、活性炭やグラファイトカーボンなどを例示することができる。

**【発明の効果】****【0010】**

本発明の分析方法は、夾雑物を含む有機化学物質を精度よく分析することに優れており、特に有機化学物質が1種乃至20種のときに、その効果を最も発揮し、目的成分を分析することができる。

**【0011】**

また、固相カートリッジにて目的物質を吸着させることによって、従来のオンライン液体クロマトグラフィ(LC)ーガスクロマトグラフィ(GC)で問題となっていたLCからの分取液に含まれている水を除去することができ、多種類の有機化学物質を精度よく分析することができる。

**【0012】**

また、固相カートリッジの流出口に上下動作可能なシリンジ針が連通接続されていることから、固相カートリッジからの目的物質を無駄なく簡単にガスクロマトグラフィへ導入することができる。また、ガスクロマトグラフとして、シリンジ針から導入される目的物質を一旦、貯留させることができる貯留室を、気化室内に設けたものを用いることによって、固相カートリッジからの全溶出量をガスクロマトグラフに導入することができる。さらに、液体クロマトグラフィ(LC)ーガスクロマトグラフィ(GC)からなる分析方法の液体クロマトグラフィ(LC)は、クリーンアップ機能として作用するため、クリーンアップを行う前処理を省いた分析が可能となる。

**【0013】**

前記固相カートリッジへ溶離液と共に目的物質を供給する第1供給状態と溶出液を供給する第2供給状態とに切り替えるための切替バルブを設けることによって、固相カートリッジを第1経路から取り外して第2経路に取り付ける作業が不要になり、分析作業をより一層迅速に行うことができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0014】**

本発明にいう有機化学物質とは、残留農薬、環境ホルモン、香料などを含む有機化学物質であって、特に限定されるものではない。残留農薬としては、アシュラム、オキシ銅、メコプロップ、チウラム、シデユロン、イプロジオン、クロロタロニル、ペンシクロン、ペンスリド、クロルピリフォス、エトプロホスなどを例示することができる。また、環境ホルモンとしては、ノニルフェノール、ビスフェノールAなどのフェノール類、フタル酸エステル、PCBやダイオキシン類など、トリブチル錫、トリフェニル錫などの有機錫化合物、エチルエストラジオール、エストリオールなどの合成エストロゲンなど、香料としては、リモネン、ジペンテル、テルピノーレン、アロオシメン、オシメン、リナロール、ゲラニオール、ネロール、シトロネロール、ムゴールなどを例示することができる。

#### 【0015】

本発明にいう分析対象試料とは、特に限定されるものではないが、植物性および動物性の食品が該当し、その成分として含まれている有機化学物質及びその食品の表面に付着している有機化学物質など分析すべき有機化学物質が含まれている試料をいう。例えば、野菜類の表面に付着している残留農薬あるいは環境ホルモンなどの分析を行うべき野菜類などが分析対象試料となる。従って、分析対象試料より、分析を行うべき有機化学物質を溶剤により抽出し、その濃度を調整し、液体クロマトグラフィに供する分析用試料を調製する。例えば、野菜、果実類は細切りとし、穀類、豆類は粉碎後、水を加え十分に膨潤させた後、溶剤としてアセトニトリル、アセトン、メタノール、エーテル、酢酸エチル、水などを加え、ホモジナイズした後、ろ別し有機化学物質の抽出を行う。この有機化学物質抽出液を分析用試料という。

#### 【0016】

本発明で用いる固相カートリッジの充填剤は、液体クロマトグラフィーカラムで使用している充填剤よりも目的物質に対して吸着力の強い充填剤を用いることが好ましい。固相カートリッジに目的物質を吸着後、該固相カートリッジに窒素ガスを通気し、残存している水分を除去し、その後吸着された目的物質を溶出液により溶出する。固相カートリッジから目的物質を溶出する際には、逆流により溶出させることもできる。また、溶出液に誘導体化試薬を混合しておくことにより、目的物質の溶出時及びガスクロマトグラフへの注入時に誘導体化も同時に行うことができる。

#### 【0017】

図1に、液体クロマトグラフ1とガスクロマトグラフ2とがインターフェース3を介して接続されて、分析装置を構成している。

前記液体クロマトグラフ1は、分析用試料をカラム側へ導入するための注入口4に分離液を供給するためのポンプ5と、分析用試料に含まれるLCカラムを劣化させてしまう挟雑物を除去するためのプレカラム6及び挟雑物と目的物質を分離させるためのLCカラム7と、LCカラム7からの溶離液に含まれる目的物質を検出するための検出器8とを備えている。

#### 【0018】

前記インターフェース3は、前記検出器8が所望の目的物質を検出した目的物質検出信号に基づいて、排出経路9側からメインの第1経路10側へ検出器8からの分析用試料（溶離液と目的物質からなる）の排出先を切り替える排出先切替バルブ11と、前記排出先切替バルブ11にて第1経路10側へ切り替えられて溶離液と共に移動してきた目的物質を吸着させるために第1経路10に配置した固相カートリッジ14とを備えており、前記固相カートリッジ14に濃縮されなかった水分などが下方の排出口15から排出されることになる。又、前記固相カートリッジ14に濃縮された目的物質を溶出するための溶出液を前記第1経路10とは異なる第2経路16へ自動供給するための供給手段としての第2ポンプ17を前記インターフェース3に備えている。

#### 【0019】

そして、前記固相カートリッジ14は、第1経路10に対して着脱自在に構成されていると共に、前記第2経路16の終端に着脱自在に構成されている。従って、目的物質が濃縮された固相カートリッジ14を第1経路10から取り外して、第2経路16の終端へ取

り付けることができるようになっている。目的物質を濃縮させた固相カートリッジ14を前記第1経路10から取り外して前記第2経路16に該固相カートリッジ14を取り付けたことがセンサなどの検出器により検出されたときの検出信号に基づいて前記第2ポンプ17を作動させることによって、固相カートリッジ14に濃縮された目的物質を溶出させて、ガスクロマトグラフ2へ導入されて分析が行われるように構成している。尚、固相カートリッジ14の充填剤としては、オクタデシルシリカゲル(C18)、オクチルシリカゲル(C8)、シアノプロピルシリカゲル(CN)、ジオールシリカゲル、アミノプロピルシリカゲル(NH2)、アルミナ、フロリジル、シリカなどを例示することができる。

前記固相カートリッジ14の下方の流出口には上下動作可能なシリンジ針18が連通接続されており、固相カートリッジ14を第2経路16に取り付けることによって、固相カートリッジ14から流出された目的物質が溶離液と共にシリンジ針18を介して無駄なく簡単に注入されるできるようになっている。

ガスクロマトグラフ2は、前記シリンジ針18から導入される溶出液を含む目的物質を一旦、貯留させることができる貯留室19を気化室20内に設けたもので構成されている。

#### 【0020】

図2には、前記注入口4から注入された分析用試料が溶離液により時間経過に伴って溶出している状態を示すクロマトグラムを示しており、図2の2箇所において目的物質が流出している時間を示し、その流出していることを前記検出器8にて検出している間中、バルブ11を第1経路10へ流す状態へ切り替えるように制御手段にて制御されるようになっている。

#### 【0021】

図1では、目的物質が吸着された固相カートリッジ14を第1経路10から取り外して第2経路16へ取り付けるようにしているが、図4に示すように、第1経路10と第2経路16とが合流する箇所に、切替バルブ(図ではロータリバルブを示しているが、例えばスライドさせて切り替える他の形式のものであってもよい)22を設け、この切替バルブ22を手動力又は自動的に切り替えることによって、固相カートリッジ14を着脱することなく、固相カートリッジ14に吸着された目的物質をガスクロマトグラフ2へ供給することができるように構成してもよい。

詳述すれば、前記溶離液にて移動してきた目的物質を、切替バルブ22を構成するスプールに形成された第1流路22A、供給流路22Dを介して前記固相カートリッジ14に供給して該固相カートリッジ14に吸着させ、固相カートリッジ14に吸着されなかった水分などを第2流路22Cを介して下方の排出口15へ排出させる第1供給状態(図5(a)参照)と、前記スプールを手動力又は電動力を用いて図5(a)の矢印の方向へ60度回転させることにより、前記固相カートリッジ14に第1流路22A、供給流路22Dを介して前記溶出液を供給して該固相カートリッジ14に吸着された目的物質を溶出して第3流路22Bを介してシリンジ針18(ガスクロマトグラフ2)に導入する第2供給状態(図4及び図5(b)参照)とに供給状態を切り替えることができるようにしている。前記切替バルブ22を第2供給状態にした場合には、それと同時にシリンジ針18を下方へ移動させてシリンジ針18をガスクロマトグラフ2内へ挿入した状態にすることになる。尚、図5(b)の第2供給状態からスプール22を図に示す矢印の方向(逆方向)へ60度回転させることにより、前記第1供給状態に戻すようにしている。又、図5(a)、(b)では、シリンジ針18だけでなく、切替バルブ22や第2ポンプ17も一緒に図示していないアクチュエータを用いて上下動作可能に構成した場合を示しているが、シリンジ針18のみを上下動作可能に構成してもよい。

#### 【実施例1】

##### 【0022】

ホウレンソウ中の残留農薬の分析を添加回収試験により行った。

(試料の調製)

ホウレンソウ20gを計量し、アセトニトリル100mlを加え、クロルピリフォスを

0.02mg 添加した後、ホモジナイズし、これを吸引ろ過したろ過液をホウレンソウ抽出液とした。

(分析装置)

液体クロマトグラフ (HPLC)

カラム; C2 3.0mm i.d. × 100mm

分離液; 50% アセトニトリル水

流速; 0.5ml/min

注入量; 100  $\mu$ l

測定波長; 210nm

インターフェース

固相カートリッジ; 固相スチルジビニルベンゼン

溶出液; ヘキサン溶液

ガスクロマトグラフ (GC/MS)

注入口; 大量注入用 (胃袋型インサートを使用)

注入口温度; 70℃-120℃/min-220℃ (3min)-50℃/min-260℃ (10min)

カラムオープン温度; 70℃ (3min)-20℃/min-280℃ (4min)

MS メソッド; SCAN

(分析方法)

HPLC にホウレンソウ抽出液 100  $\mu$ l を注入し、液体クロマトグラフで分離した。予め調べておいたクロルピリフォスの溶出時間にバルブを切り替え、固相カートリッジに通した。このときクロルピリフォスはこの固相カートリッジに吸着される。この固相カートリッジにシリンジを取り付け、溶出液ヘキサンで直接ガスクロマトグラフ注入口に溶出させ、GC/MS により分析した。その結果、クロルピリフォスは 90% 以上の回収率と図 3 に示したような良好な SCAN クロマトグラムが得られた。

【産業上の利用可能性】

【0023】

本発明の有機化学物質の分析方法は、1 種乃至 20 種程度の特定の残留農薬および環境ホルモンを速やかに、しかも精密に測定することが可能であり、対象とする食品などの安全性を迅速に評価するのに適している。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図 1】 分析装置の概略図である。

【図 2】 検出器にて検出した結果を示すクロマトグラムである。

【図 3】 添加回収試験の結果を示すクロルピリフォスの SCAN クロマトグラムである。

【図 4】 切替バルブにて固相カートリッジへの供給流路を変更可能にした他の分析装置の概略図である。

【図 5】 図 4 で示した分析装置の要部の拡大図を示し、(a) は固相カートリッジに目的物質を吸着させる第 1 供給状態を示し、(b) は吸着された目的物質を溶出させてクロマトグラフへ供給する第 2 供給状態を示している。

【符号の説明】

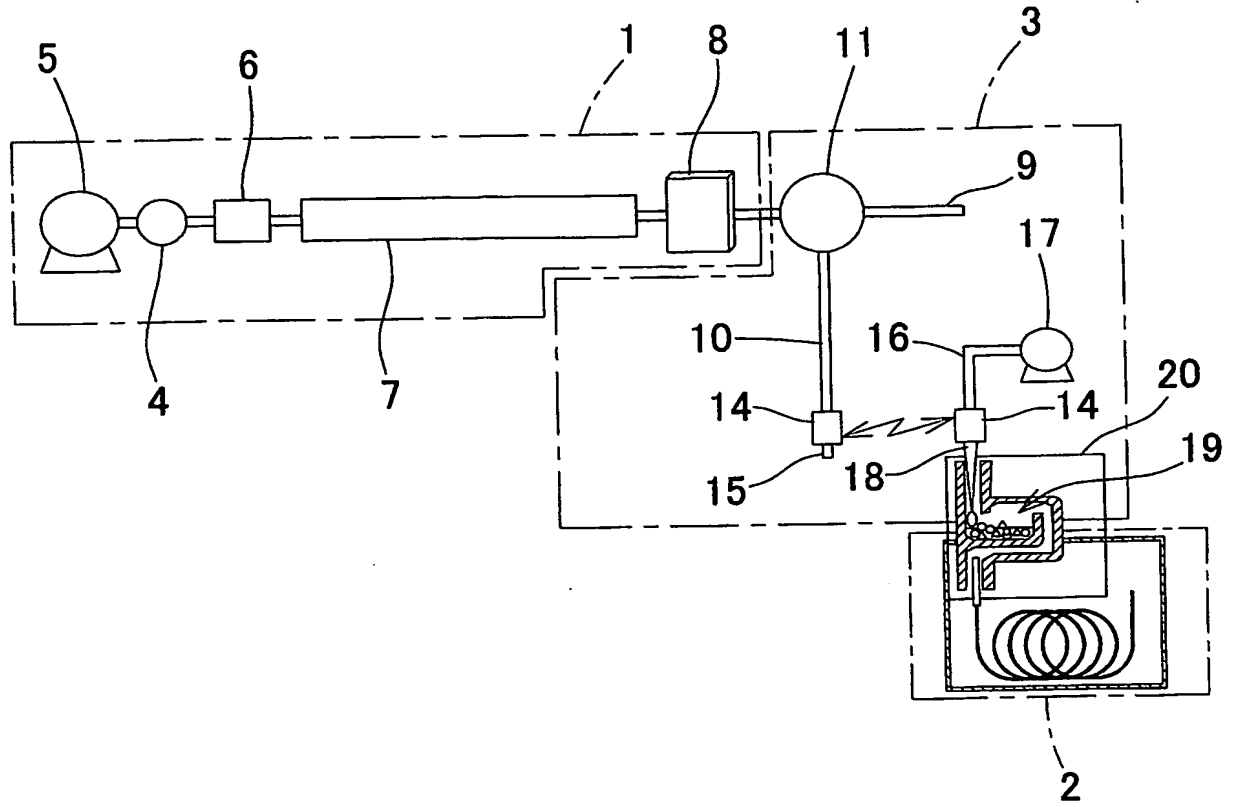
【0025】

- 1 液体クロマトグラフ
- 2 ガスクロマトグラフ
- 3 インターフェース
- 4 注入口
- 5 ポンプ
- 6 プレカラム
- 7 カラム
- 8 検出器

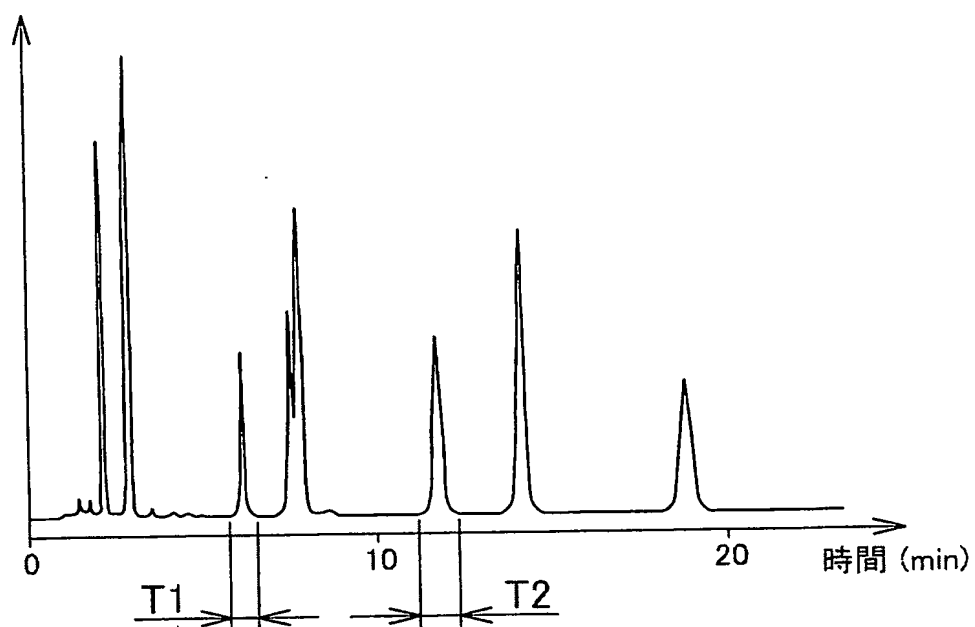


- 9 排出経路
  - 1 0 メインの経路
  - 1 1 排出先切替バルブ
  - 1 4 固相カートリッジ
  - 1 5 排出口
  - 1 6 経路
  - 1 7 ポンプ
  - 1 8 シリンジ針
  - 1 9 貯留室
  - 2 0 気化室
  - 2 2 切替バルブ
  - 2 2 D 供給流路
  - 2 2 A, 2 2 B, 2 2 C 流路

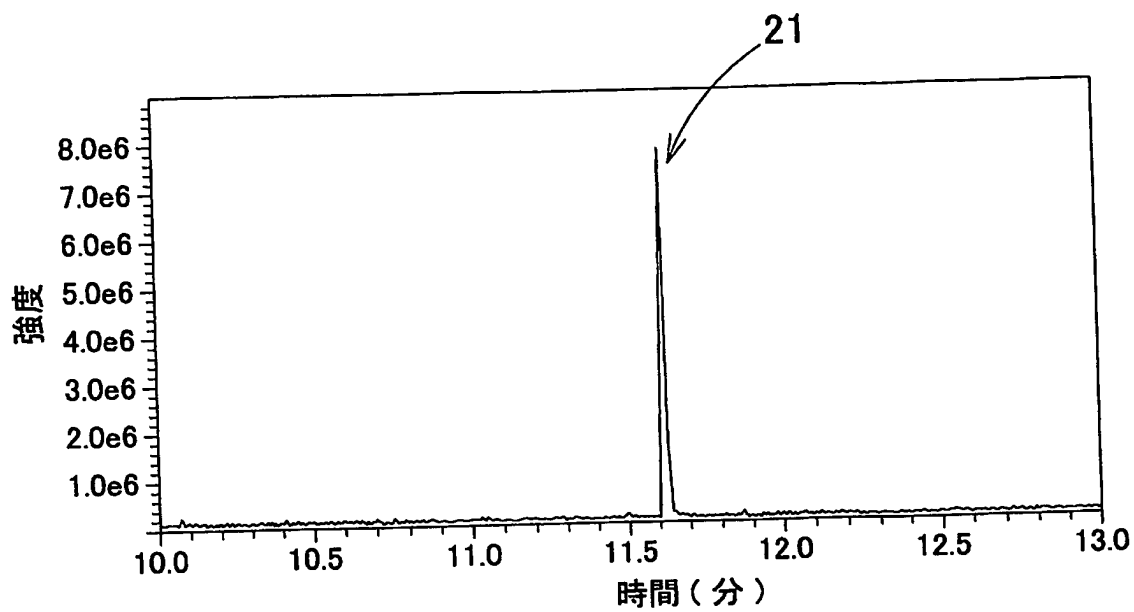
【書類名】 図面  
【図 1】



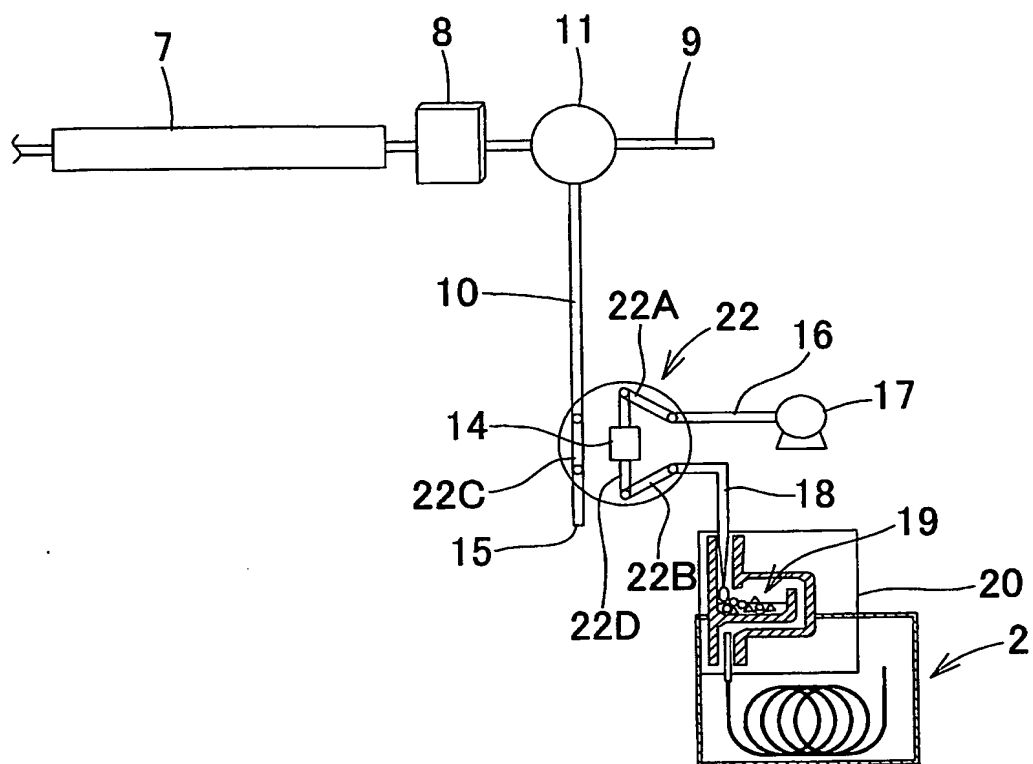
【図 2】



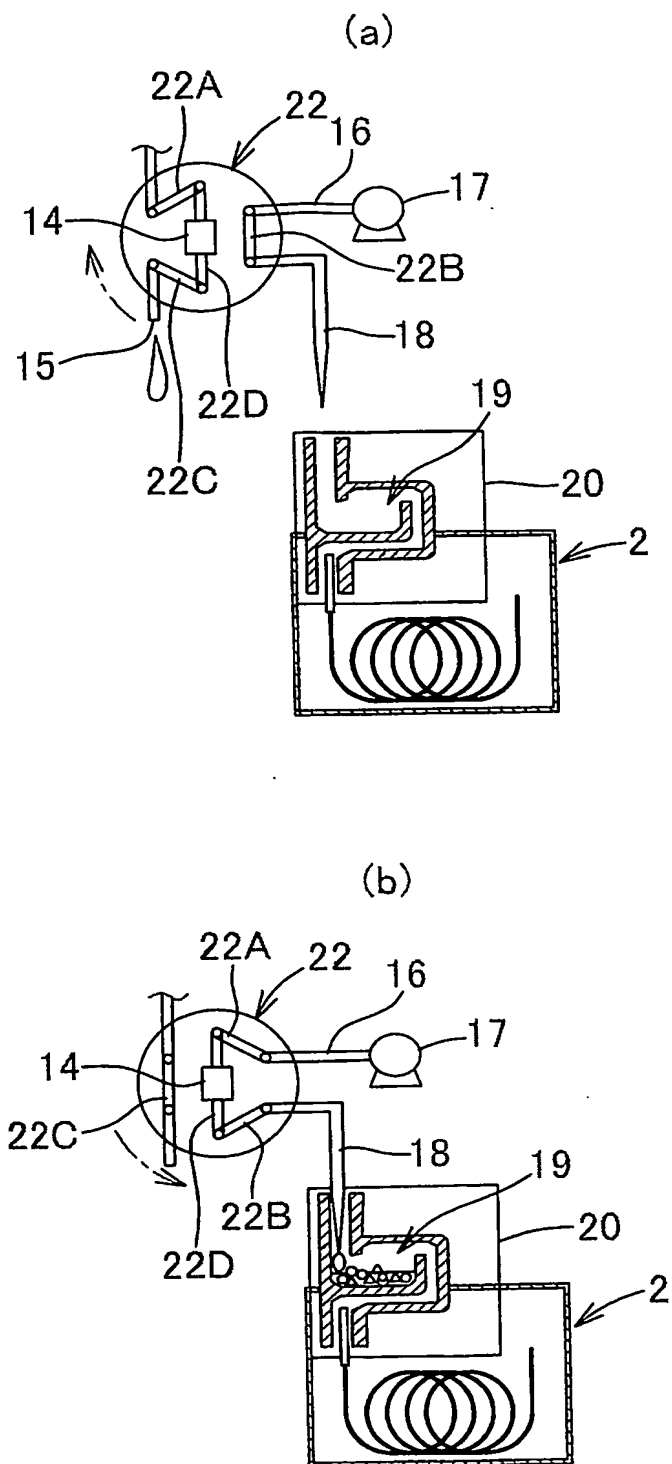
【図 3】



【図 4】



【図 5】



**【書類名】要約書****【要約】**

**【課題】**有機化学物質の分析において、液体クロマトグラフィ及びガスクロマトグラフィの組み合わせが考えられたが、液体クロマトグラフィからの溶離液に水分が含まれているため、ガスクロマトグラフィに注入することができなかった。従って、この組み合わせを実現する分析方法及びその装置を開発することが課題であった。

**【解決手段】**分析対象試料より予め有機化学物質を抽出及び調製した分析用試料を液体クロマトグラフィにより分画しながら、分画された目的物質を含む溶離液を固相カートリッジに通し、吸着させ、吸着された目的物質を溶出液により、直接、ガスクロマトグラフの注入口へ溶出し、ガスクロマトグラフィにより分析する方法及びその分析装置である。

**【選択図】**図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-161061
受付番号	50400907844
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成16年 6月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 5月31日



特願 2004-161061

出願人履歴情報

識別番号

[000173706]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

和歌山県和歌山市黒田75番地の2

氏 名

財団法人雑賀技術研究所

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018014

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-161061  
Filing date: 31 May 2004 (31.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**